

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ
НА ОСНОВЕ $\text{TiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$, ГДЕ М – Ni, Cu, Zn**С.Г. Шымырбек, А.О. Рогачева, А.С. Бричков

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.В. Козик

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: sabyrzhan0309@mail.ru**PRODUCTION AND PROPERTIES OF THIN FILM MATERIALS SOL-GEL BY METHOD BASED
ON $\text{TiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$, WHERE M-Ni, Cu, Zn**S.G. Shymyrbek, A.O. Rogacheva, A.S. Brichkov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Kozik

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: sabyrzhan0309@mail.ru

Abstract. The physical-chemical, morphological, and structural properties of thin-film $\text{TiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ obtained by sol-gel method were investigated. Titanium sol is formed by controlled hydrolysis of tetrabutoxy titanium in acidic media. The effect of synthesis and calcination temperature on the phase, crystal size was studied using X-ray phase analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM). XRD observations confirmed the nanocrystalline nature of TiO_2 .

Введение. Наноструктурированный диоксид титана, привлекает большое внимание исследователей из-за его химической стабильности, биологической инертности, низкой токсичности и относительно низкой стоимости [1, 2]. При создании тонкопленочных покрытий, обладающих разнообразными свойствами, одним из наиболее перспективных методов является золь-гель метод. Золь-гель метод позволяет получать композиционные материалы, с заданными физико-химическими свойствами. Особый интерес представляет исследование наноструктурированных тонкопленочных материалов на основе многокомпонентных систем. Добавки оксидов металлов в TiO_2 позволяют расширить области применения получаемых материалов. Кристаллическая структурная модификация диоксида титана – анатаз позволяет использовать материалы на основе диоксида титана как эффективные фотокатализаторы, газовые датчики, оптические и защитные покрытия.

Свойства тонкопленочных материалов зависят от способа приготовления золь и от оксидного состава. Большое внимание уделяют приготовлению золь, модификации и температурной обработке материалов, которые играют ключевую роль в физико-химических свойствах синтезированных материалов. В настоящей работе мы исследуем влияние CuO , ZnO , NiO на физико-химические свойства тонких пленок TiO_2 , синтезированных золь-гель методом из агрегативно устойчивых золь.

Материалы и методы исследования. Золи для получения тонкопленочных материалов TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-CuO}$, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ и $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ готовили на основе ТБТ, бутанола, солей d-металлов ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), азотной кислоты ($C_{\text{HNO}_3} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и дистиллированной воды ($C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4$ моль/л). Изначально готовили раствор $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH-H}_2\text{O-HNO}_3$ после чего через 40 минут

стояния, в него вносили терабутоксититан ($C_{Ti(OC_4H_9)_4} = 0,1$ моль/л) для получения золя TiO_2 . Для получения TiO_2-CuO , TiO_2-ZnO и TiO_2-NiO , в бутаноле предварительно растворяли соли $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ соответственно. Полученные золи наносили на подложки из монокристаллического кремния методом центрифугирования и высушивали при $70^\circ C$, после чего материалы проходили температурную обработку при $500^\circ C$ в течение часа.

Термический анализ (СТА), высушенных золь, прекурсоров оксидных систем TiO_2 , TiO_2-CuO , TiO_2-ZnO и TiO_2-NiO осуществляли на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 D Aeolos, в области температур $30-900^\circ C$ со скоростью нагрева $10^\circ C/мин$.

Фазовый состав прекурсоров оксидных систем TiO_2 , TiO_2-CuO , TiO_2-ZnO и TiO_2-NiO изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 ($CuK\alpha$ – излучение, диапазон углов 2θ $10-80^\circ$).

Измерение толщины и показателя преломления тонких пленок проводили на эллипсометре фирмы «Sentech» SE 400, при длине волны излучения лазера $632,8$ нм.

Результаты. По результатам вискозиметрии установлено, что золи TiO_2 стабильны в течении 16 дней. Введение в золь TiO_2 нитратов солей Zn, Ni, Cu значительно снижают интервал относительной стабильности золь. Золи содержащие соли металлов Zn, Ni, стабильны в течение 8 дней. Период относительной стабильности золь содержащих соль Cu составляет 11 дней. Выявлено, что относительная стабильность золь наступает через три дня после приготовления золя.

Результаты СТА прекурсоров оксидных систем TiO_2 , TiO_2-CuO , TiO_2-ZnO и TiO_2-NiO показали, что в диапазоне температур от $30^\circ C$ до $135^\circ C$ для всех композитов удаляется H_2O . Для образца TiO_2-CuO все процессы удаления органических остатков завершаются при температуре $492^\circ C$. Термограммы TiO_2-ZnO и TiO_2-NiO представлены пятью экзотермическими пиками, которые связаны с потерей влаги образца, удалением NO_2 , остатков бутилового спирта и CO_2 . В случае образца TiO_2-ZnO процессы удаления органических остатков и формирование оксидной системы завершаются в интервале $600-650^\circ C$, а для образца TiO_2-NiO в интервале $550-600^\circ C$. При температуре $500^\circ C$ не наблюдается экзо и эндоэффектов для всех композитных систем, чем и обусловлена температура отжига получаемых тонкопленочных материалов.

По результатам рентгенофазового анализа было выявлено, что модифицирование TiO_2 оксидами меди и цинка удается сохранить анатазную модификацию диоксида титана лишь до температуры $500^\circ C$. Хотя переход анатаза в рутил для не модифицированного TiO_2 начинается при температуре $600^\circ C$. Введение NiO способствует образованию рутила, уже при температуре $500^\circ C$, при этом образуется химическое соединение $NiTiO_3$, что согласуется с литературными данными [3]. Рефлекса для NiO не было зафиксировано, что вероятно связано с тем, что образовавшийся NiO реагирует с TiO_2 во время прокаливания с образованием титаната никеля. Размер кристаллитов для всех систем лежит в диапазоне $8,4-16,3$ нм. На основании полученных результатов, температурная обработка материалов осуществлялась при $500^\circ C$.

Оптические характеристики пленок TiO_2 модифицированных оксидами NiO, ZnO, CuO представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты эллипсометрии тонких пленок

Образцы	Толщина пленки, d , нм	Показатель преломления плёнки, n
TiO ₂	50,50	2,59
TiO ₂ -CuO	55,10	2,38
TiO ₂ -NiO	56,95	2,47
TiO ₂ -ZnO	56,80	2,44

Результаты эллипсометрии показали, что добавки NiO, ZnO, CuO увеличивают толщину пленок на 5-7 нм относительно пленок TiO₂. Отмечено, что с введением оксидов NiO, ZnO, CuO уменьшается показатель преломления с 2,59 до 2,38 соответственно. Чем выше показатель преломления, тем выше непрозрачность покрытия, поэтому TiO₂ ($n=2,59$) находит широкое применение в лакокрасочной промышленности в качестве белого пигмента. Например, пленки TiO₂-ZnO с показателем преломления ($n=2,44$) могут быть использованы в качестве фотокатализаторов, для деградации загрязнений окружающей среды [4]. Тонкие пленки TiO₂-NiO с показателем преломления ($n=2,47$) могут быть рекомендованы для применения в качестве прозрачных фотоэлектрических электродов и газовых датчиков [5].

Выводы. Установлено, что введение в золь диоксида титана оксидов меди, цинка и никеля значительно снижает период стабильности золь с 16 до 8–11 дней, что может быть связано с увеличением скорости роста частиц в результате процессов гидролиза и поликонденсации тетрабутоксититана. На основе результатов РФА и СТА была подобрана температура отжига 500 °С для тонких пленок всех составов. При введении солей Zn и Cu в диоксида титана при температуре 500 °С сохраняется кристаллическая фаза анатаз. Модифицирование диоксида титана оксидом никеля способствует образованию фазы рутила уже при 500 °С, при этом образуется химическое соединение NiTiO₃. Введение оксидов металлов в диоксид титана способствует снижению показателя преломления, что говорит о возможности применения в различных областях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zamaraev K.I., Khramov M.I., Parmon V.I. Possible impact of heterogeneous photocatalysis on the global chemistry of the Earth's atmosphere // Catal. Rev.-Sci. Eng. – 1994. – Vol. 36. – P. 617.
2. Matsumoto Y., Unal U., Tanaka N., Kudo A., Kato H. Electrochemical approach to evaluate the mechanism of photocatalytic water splitting on oxide photocatalysis // J. Solid State Chem. – 2004. – Vol. 177. – P. 4205–4212.
3. Riyas S., Ahmed Yasir V., Mohan Das P.N., Crystal structure transformation of TiO₂ in presence of Fe₂O₃ and NiO in air atmosphere. – 2002. – Vol. 25. – P. 267–273.
4. Tian J. Preparation and characterization of TiO₂, ZnO, and TiO₂/ZnO nanofilms via sol-gel process // Ceramics International. – 2009. – Vol. 35. – P. 2261–2270.
5. Kang J.K. and Rhee S.W. Chemical vapor deposition of nickel oxide films from Ni(C₅H₅)₂/O₂ // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 391, no. 1, P. 57–61.